

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-2976

(43)公開日 平成8年(1996)1月9日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 4 B 35/83

41/87

識別記号

庁内整理番号

G

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 35/ 52

E

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-159401

(22)出願日 平成6年(1994)6月17日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成6年1月1日  
石川島播磨重工業株式会社発行の「石川島播磨技報 第  
34巻 第1号」に発表

(71)出願人 000000099

石川島播磨重工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72)発明者 関谷 裕次

東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島  
播磨重工業株式会社技術研究所内

(72)発明者 高橋 克巳

東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島  
播磨重工業株式会社技術研究所内

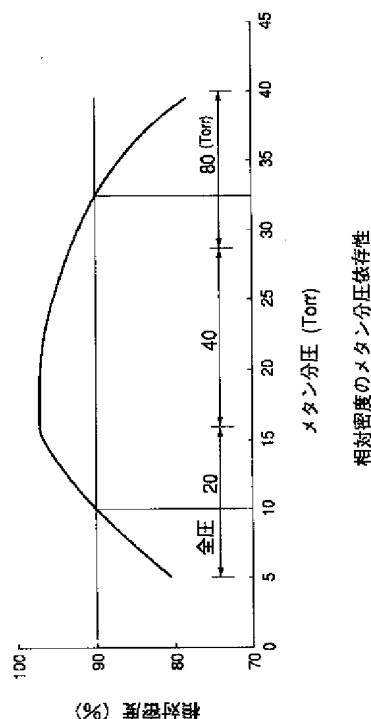
(74)代理人 弁理士 坂本 徹 (外1名)

(54)【発明の名称】 炭素繊維／炭素系母材複合材料の製造方法

(57)【要約】

【目的】 短時間で緻密化した炭素繊維／炭素系母材複合材料を製造することができる炭素繊維／炭素系母材複合材料の製造方法を提供すること。

【構成】 炭素繊維で作られた成形体に気体浸透法 (C V I 法) で炭素系母材を沈積させる場合に、その反応条件を、温度を1200～1300℃、メタンと水素の原料ガスの全圧を20～80Torr.、メタン分圧を10～32.5Torr. とするようにし、炭素繊維の成形体の内部に濃度差を生じさせること無く、短時間で90%以上で最大96%の充填率まで熱分解炭素を沈積させるようにしている。これにより、従来、80%台であった充填率を大幅に高めることができるようになり、一層優れた炭素繊維／炭素系母材複合材料を得ることができるようになる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素繊維で作られた成形体に、メタンと水素の混合ガスを、温度を1200～1300℃、メタンと水素の混合ガスの全圧を20～80Torr.、メタンの分圧を10～32.5Torr.として気相浸透法による熱分解炭素を沈積させるようにしたことを特徴とする炭素繊維／炭素系母材複合材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、炭素繊維／炭素系母材複合材料の製造方法の改良に関し、気相浸透法(CVI)の条件を適切に設定することで炭素の充填率を90%以上で、最高96%程度まで高めることができるようにしたものである。

## 【0002】

【従来の技術】繊維強化複合材料の一つである炭素繊維・炭素系母材(C/C)複合材料は、金属に比べて強度が大きく軽量であり、航空宇宙分野では、宇宙往還機や超音速輸送機の機体、エンジン部材などへの適用やエネルギー分野での石炭ガス化発電のタービン翼、核融合炉の壁材などへの適用が考えられている。

【0003】この炭素繊維／炭素系母材複合材料は、強化用の炭素繊維を用いて成形体を作り、この成形体にマトリックス(母材)となる炭素系母材を含浸させて作られる。

【0004】この強化用の炭素繊維は、強度上1本の太さが10μm程度とされ、このままでは、成形体を作ることができないことから、これを1000～12000本程度の範囲で束ねて直径が2～3mmの繊維束としている。

【0005】そして、この繊維束を巻き付けたり、織って布状にして成形体を作るようにする。

【0006】こうしてできた炭素繊維の成形体に炭素系母材となるマトリックスを含浸形成して炭素繊維／炭素系母材複合材料が作られる。

【0007】このような炭素繊維／炭素系母材複合材料の製造では、炭素繊維の成形体に形成する母材となるマトリックスが重要であり、従来、石油ピッチ系や有機樹脂材料の液相原料を用いて炭素繊維に含浸し、こののち焼成することを繰り返して空孔をなくすようにし、1か月単位の工程で製造するようにしている。

【0008】また、メタン等の気体原料を用いて減圧下で流したガスを熱分解させて炭素系のマトリックスを形成するCVI(Chemikal Vapor Infiltration:化学浸透)が行われている。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところが、この炭素繊維／炭素系母材複合材料の製造法のうち、前者の液体原料の含浸と焼成を繰り返す方法では、炭素繊維間の炭素の充填率を向上させるため、液相含浸と焼成とプレスと

いう工程を何回も繰り返すため、製作に手間と期間がかかるとともに、焼成時に発生するガスによって炭素繊維の成形体の間に小さなポアが発生してしまい充填率が悪いという問題がある。

【0010】一方、気体原料を用いて減圧下で熱分解する製造法(CVI)では、繊維束を構成する繊維の間の微小空隙にまでガスが流入するため、1本1本の炭素繊維の表面に成膜することができ、成形体の空隙率を小さくすることができる筈であるが、反応温度や反応圧力の設定が難しく、反応温度によって炭素繊維の内部に炭素の濃度差が生じたり、反応圧力によって反応時間を長くしても充填率が向上しないなど、反応条件の設定が難しく、これまでは充填率は80%台であった。

【0011】この発明はかかる従来技術の問題点に鑑みてなされたもので、短時間で緻密化した炭素繊維／炭素系母材複合材料を製造することができる炭素繊維／炭素系母材複合材料の製造方法を提供しようとするものである。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するためこの発明の炭素繊維／炭素系母材複合材料の製造方法は、炭素繊維で作られた成形体に、メタンと水素の混合ガスを、温度を1200～1300℃、メタンと水素の混合ガスの全圧を20～80Torr.、メタンの分圧を10～32.5Torr.として気相浸透法による熱分解炭素を沈積させるようにしたことを特徴とするものである。

## 【0013】

【作用】この炭素繊維／炭素系母材複合材料の製造方法によれば、炭素繊維で作られた成形体に気体浸透法(CVI法)でメタンと水素の混合ガスをを用いて炭素系母材を沈積させる場合に、その反応条件を温度を1200～1300℃、メタンと水素の混合ガスの全圧を20～80Torr.、メタン分圧を10～32.5Torr.とするようにしており、炭素繊維の成形体の内部に濃度差を生じさせることなく、短時間で90%以上の充填率まで熱分解炭素を沈積させることができるようになった。

【0014】これにより、従来、80%台であった充填率を大幅に高めることができるようになり、一層優れた炭素繊維／炭素系母材複合材料を得ることができるようになる。

## 【0015】

【実施例】以下、この発明の一実施例を図面を参照しながら詳細に説明する。この炭素繊維／炭素系母材複合材料の製造方法では、まず、炭素繊維の繊維束によって製品形状に対応した形状(ニアネットシェイプ)の炭素繊維の成形体を作る。

【0016】この炭素繊維の成形体は、製品形状に応じて炭素繊維の繊維束が1軸配向、2次元配向あるいは3次元配向が適宜選択されて高次に構造が制御されて成形されており、通常、この炭素繊維の成形体は、図4

3

(b)に模式的に示すように、炭素繊維の繊維束1同志の間の大きな気孔2と繊維束1内の細かい気孔3とが形成され、その空隙率が約50%(体積%)程度となっている。

【0017】なお、実験では、直径が10 $\mu$ mの炭素繊維を3000本束ねた平織布形状のものをを用いた。

【0018】こうして成形された炭素繊維の成形体は、その繊維束1の内外の大きな気孔2および細かい気孔3に炭素系母材のマトリックスをC V I法で沈積形成する。

【0019】この炭素系母材のC V I法による沈積は、例えば図5に示すように、C V I装置10によって水素ガス-メタン系のガスを原料として行われる。

【0020】このC V I装置10は、グラファイト製の反応器11を備えており、この反応器11が真空チャンバ12内に設置してある。反応器11を加熱するため、高周波加熱部13が設けられ、反応器11の外側に設けられた高周波加熱コイル14と真空チャンバ12外の高周波電源15とによって高周波加熱できるようにしてある。

【0021】また、反応器11に原料ガスを供給するとともに、真空チャンバ12内に不活性ガスを供給するため、ガス流量制御部16が設けられており、原料となる水素ガス及びメタンガスがそれぞれマスフローコントローラ17を経て混合され、バロトロン圧力計18を介して反応器11内に供給され、反応器11の外側の真空チャンバ12内には、アルゴンガスがマスフローコントローラ17を介して供給されるようになっている。

【0022】さらに、反応器11及び真空チャンバ12の真空排気及び圧力を制御するため真空制御部19が設けてあり、反応器11および真空チャンバ12にそれぞれ熱交換器20および圧力調整弁21を介して真空ポンプ22が接続してある。そして、バロトロン圧力計18の検出信号及び真空チャンバ12の圧力計23の検出信号が真空コントローラ24に入力され、圧力調整弁21に制御信号を出力することで、反応器11内の全圧を制御するとともに、真空チャンバ12内を反応器11と同一圧力に調整制御できるようになっている。また、反応器11の真空排気系の途中には、QMS分析計25が分岐して接続してある。反応器11の温度は放射温度計(図示せず)で測定し、反応温度を知ることができるようにしてある。

【0023】このようなC V I装置10を用いて炭素繊維の成形体に炭素系母材を沈積させる場合の反応条件は、次のようにして求められた。

【0024】水素ガス-メタン系の原料ガスの全流量を1.0リットル/min.とするとともに、メタン分圧を0.2~0.5リットル/min.、水素分圧を0.5~0.8リットル/min.として反応温度を1100℃、1200℃、1300℃として原料ガス分圧による炭素重

4

量増加率(%)を求め、これを示したものが図2(a)である。

【0025】この図から分かるように、反応温度が高い方が炭素重量増加率が高くなるが、1300℃以上になると、析出する炭素が鱗片状の積層状態となり、炭素繊維の成形体の中に浸透しない状態になる。一方、反応温度が1200℃以下ではメタンの分解効率が低くなってしまう。

【0026】また、水素ガス-メタン系の原料ガスの全圧を20Torr.とし、メタンが25mol%の組成の場合での反応温度を1200~1400℃の範囲における炭素析出速度を求め、これをアレニウスプロットで表したものが図2(b)である。同図中のアレニウスプロットの勾配から1300℃以下では活性エネルギーが158.8J/mol(37.8Kcal/mol)で反応律速であることがわかり、1300℃以上では活性エネルギーが36.5J/mol(8.7Kcal/mol)で拡散律速であることがわかる。そして、拡散律速では炭素繊維内部で炭素の濃度差が生じるので、反応温度としては反応律速の1200℃程度が適している。以上の結果から、反応温度としては、1200~1300℃が適していることになる。

【0027】炭素繊維と析出炭素の体積率、いわゆる相対密度(%)の経時変化をメタンの分圧をパラメータとして示したものが図3である。同図から明らかなように、相対密度の値は、メタンの分圧にかかわらず、反応時間の増加とともに増加するが、時間の経過とともにある一定値に達し、炭素繊維の内部に充填されなくなることがわかる。また、炭素分圧、すなわちメタン分圧が高いほど相対密度の値の増加が大きく、また一定値に到達する相対密度の値も大きいことが分かる。

【0028】そこで、到達相対密度のメタン分圧依存性を調べるため、原料ガスの全圧を20, 40, 80Torr.としてメタン分圧を5~40Torr.の範囲で変化させ、そのときの相対密度(%)を求め、その時の相対密度とメタン分圧との関係を示したものが図1である。

【0029】この図1から明らかなように、大きな相対密度を得るためには、圧力に最適範囲のあることがわかり、メタン分圧が16Torr.が最適で、相対密度が96%となったが、従来法では達成できなかった相対密度が90%以上となるメタン分圧を求めると、メタン分圧が10~32.5Torr.の範囲であれば良いことが分かる。

【0030】そして、メタン分圧が40Torr.と大きくなると、炭素の析出速度自体は大きい、炭素の析出が成形体の外表面で起こりやすく、内部で析出しにくくなるため、到達相対密度の値は小さくなってしまふと考えられる。

【0031】こうして求められた反応条件は、温度が1200~1300℃前後、原料ガスであるメタンと水素の混合ガスの全圧が20~80Torr.で、メタン分圧が

5

10〜32.5Torr. とすることが適している。

【0032】なお、最も相対密度が大きい値の96%を得た反応条件は、反応温度が1200℃、原料ガスであるメタンの流量が0.8リットル/min.で水素の流量が0.2リットル/min.であり、その全圧が20Torr.で、メタン分圧を16Torr.とした場合であった。

【0033】このような反応条件を満たすようにして行う炭素繊維・炭素系母材複合材料の製造は、CVI装置10のガス流量制御部16で反応器11に送るメタンガスと水素ガスの流量をマスフローコントローラ17で制御して、例えばメタンの流量が0.8リットル/min.で水素の流量が0.2リットル/min.となるように供給するとともに、真空制御部19の真空コントローラ24に入力されるバトロソノ圧力計18の圧力検出信号に基づいて圧力調整弁21に制御信号を送って反応器11内の全圧を、例えば20Torr.となるように制御する。

【0034】この結果、具体例で示した場合のメタン分圧は16Torr.にすることができる(20Torr.×0.8リットル/min./ (0.8リットル/min.+0.2リットル/min.)=16Torr.)。

【0035】さらに、高周波加熱部13で反応器11内の温度を、例えば1200℃に制御するようにする。

【0036】また、反応器11の外側の真空チャンバ12内にアルゴンガスを送り、その圧力を反応器11内と同一にしておく。

【0037】このような状態で反応器11内に設置してある炭素繊維の成形体にCVIを行うことで炭素の充填密度を、例えば96%程度まで高めた炭素繊維／炭素系母材複合材料を製造することができる。

【0038】この発明によって得られた炭素繊維／炭素系母材複合材料は、その断面構造を模式的に示した図4(a)のように、炭素繊維の繊維束1同志の間の大きな気孔2および繊維束1内の細かい気孔3のいずれにも炭素が充填された状態となる。

【0039】次に、実験において、CVI(気相浸透法)で温度を1200℃、原料ガスであるメタンの流量を0.8リットル/min.、水素の流量0.2リットル/min.、その全圧が20Torr.でメタン分圧が16Torr.となるようにし、炭素繊維の成形体をグラファイトの型板を用いてボルト・ナットで挟んで保持した状態として反応器に入れ、熱分解炭素を沈積させるようにしたところ、到達相対密度の値が96.3%にも達し、通常のCVIによるC/C複合材料の相対密度が80%台であるのに対し、非常に高い値となった。

【0040】また、炭素繊維の成形体のL字状の屈曲部への炭素の充填状態を観察したところ、従来法ではCVIで炭素を沈積しにくい部分であるにも拘らず、良く炭素が充填されていることを確認した。

【0041】このCVI法では、成形体の取り出しなどの手間がかかる工程がなく、反応器の中に成形体を入れ

6

て温度、真空度、ガスの流量制御によって充填率の高いC/C複合材料を製造することができる。

【0042】そして、このようにして製造された炭素繊維／炭素系母材複合材料は、従来に比べて短時間に緻密な製品を作ることができ、航空宇宙、エネルギー、環境、産業機械、素材等の分野における高強度、高靱性、耐熱性材料として利用することができる。

【0043】

【発明の効果】以上、一実施例とともに具体的に説明したようにこの発明の炭素繊維／炭素系母材複合材料の製造方法によれば、炭素繊維で作られた成形体に気体浸透法(CVI法)で炭素系母材を沈積させる場合に、その反応条件を温度を1200〜1300℃、メタンと水素の混合ガスの全圧を20〜80Torr.、メタンの分圧を10〜32.5Torr.とするようにしたので、炭素繊維の成形体の内部に濃度差を生じさせることなく、短時間で90%以上で最大96%の充填率まで熱分解炭素を沈積させることができるようになった。

【0044】これにより、従来、80%台であった充填率を大幅に高めることができるようになり、一層優れた炭素繊維／炭素系母材複合材料を得ることができる。

【0045】したがって、製造された炭素繊維／炭素系母材複合材料を航空宇宙、エネルギー、環境、産業機械、素材等の分野における高強度、高靱性、耐熱性材料として利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の炭素繊維／炭素系母材複合材料の製造方法の一実施例にかかる相対密度のメタン分圧依存性の説明図である。

【図2】この発明の炭素繊維／炭素系母材複合材料の製造方法の一実施例にかかる原料ガス分圧力による熱分解炭素の重量増加率の変化の説明図及び炭素析出速度のアレニウスプロットの説明図である。

【図3】この発明の炭素繊維／炭素系母材複合材料の製造方法の一実施例にかかる繊維と析出炭素の体積率(相対密度)の経時変化の説明図である。

【図4】この発明の炭素繊維／炭素系母材複合材料の製造方法で製造された複合材及びCVI前の成形体の模式図である。

【図5】この発明の炭素繊維／炭素系母材複合材料の製造方法を実施するためのCVI装置の概略構成図である。

【符号の説明】

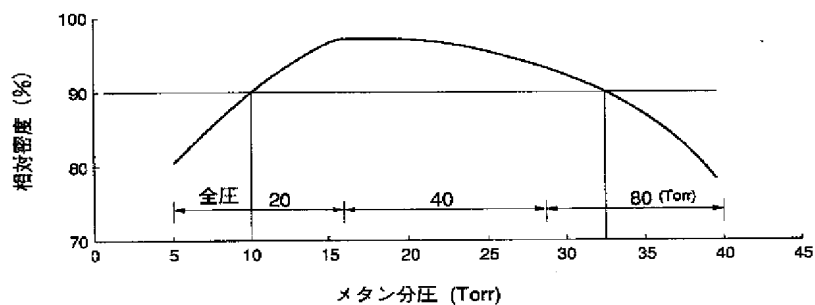
- 1 炭素繊維の繊維束
- 2 繊維束同志の間の大きな気孔
- 3 繊維束内の細かい気孔
- 10 CVI装置
- 11 反応器
- 12 真空チャンバ
- 13 高周波過熱部

## 16 ガス流量制御部

## 24 真空コントローラ

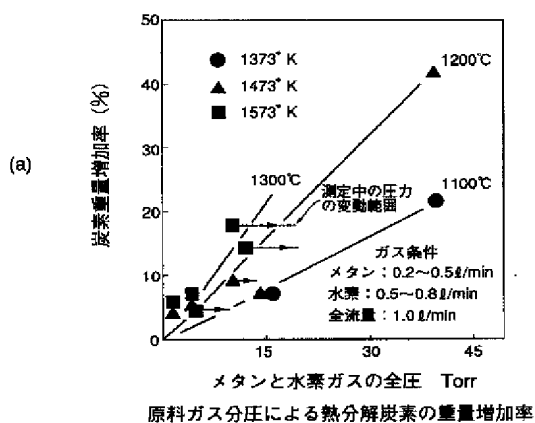
19 真空制御部

【例 1】

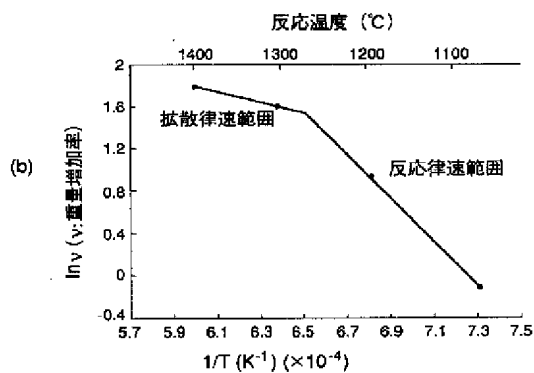


### 相対密度のメタン分圧依存性

【图2】

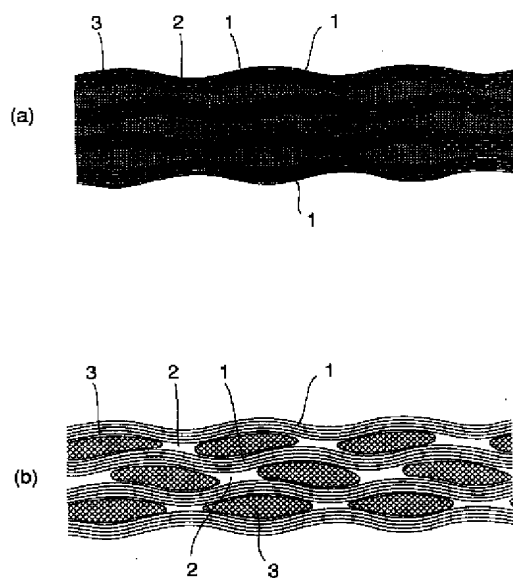


原料ガス分圧による熱分解炭素の重量増加率

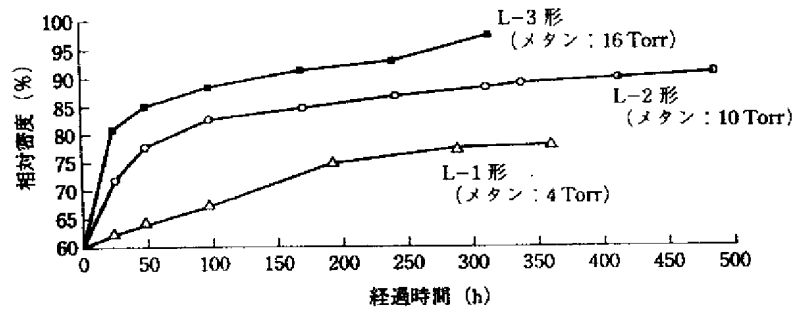


炭素析出速度のアレーニウスプロット

【図4】

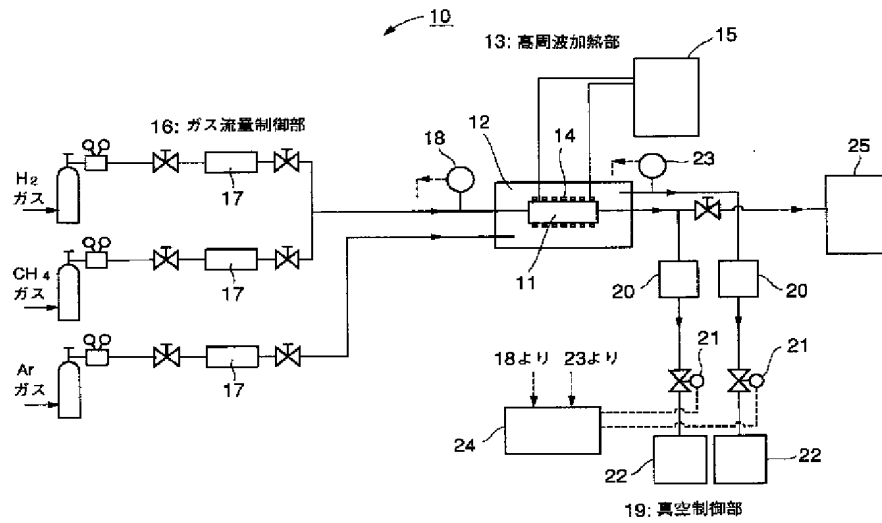


【図3】



繊維と析出炭素の体積率（相対密度）の経時変化

【図5】



**PAT-NO:** JP408002976A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 08002976 A  
**TITLE:** PRODUCTION OF CARBON FIBER/  
CARBON-BASED COMPOSITE  
MATERIAL  
**PUBN-DATE:** January 9, 1996

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
SEKIYA, YUJI	
TAKAHASHI, KATSUMI	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD	N/A

**APPL-NO:** JP06159401  
**APPL-DATE:** June 17, 1994

**INT-CL (IPC):** C04B035/83 , C04B041/87

**ABSTRACT:**

PURPOSE: To provide a method for producing a carbon fiber/carbon-based matrix composite material by which the densified carbon fiber/carbon-based matrix composite material can be produced in a short time.

CONSTITUTION: This method for producing a

carbon fiber/carbon-based matrix composite material is to regulate the reactional conditions to 1200-1300°C temperature, 20-80Torr total pressure of raw material gases of methane and hydrogen and 10-32.5Torr partial pressure of methane in depositing a carbon-based matrix on a molding prepared from carbon fibers according to a chemical vapor infiltration method (CVI method) and deposit pyrolytic carbon to  $\geq 90\%$  and the maximum 96% filling ratio in a short time without causing a concentration difference in the interior of the molding prepared from the carbon fibers. Thereby, the filling ratio which has hitherto been in the order of 80% can remarkably be raised to afford the more improved carbon fiber/carbon-based matrix composite material.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO